

文章编号: 1006-9941(2018)02-0178-07

基于响应面法的超声强化铁碳微电解处理硝基苯废水工艺优化研究

张东升^{1,2}, 余丽胜^{1,2}, 焦纬洲^{1,2}, 刘有智^{1,2}

(1. 中北大学山西省超重力化工工程技术研究中心, 山西 太原 030051; 2. 超重力化工过程山西省重点实验室, 山西 太原 030051)

摘要: 针对超声波强化铁碳微电解法降解含硝基苯废水时各操作因素之间是否存在相互作用的问题, 采用响应面法(RSM)对工艺条件进行了优化。实验中, 选取 29 组有代表性的试验点, 以超声波(US)功率、零价铁(Fe^0)剂量、活性炭(GAC)剂量、废水初始 pH 值为主要因素, 硝基苯的去除率为响应值, 设计了四因素三水平的响应面实验, 得到了最优的工艺条件。结果表明, Fe^0 剂量与废水初始 pH 值、废水初始 pH 值与超声功率之间存在明显的交互作用; 当 Fe^0 剂量为 $20.7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, GAC 剂量为 $13.19 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 初始 pH 值为 2.08, 超声功率为 175.96 W 时, 硝基苯去除率的预测值为 98.50%。与实测值相差 1.23% (<2%)。因此得到超声强化铁碳微电解降解硝基苯的二次数学模型对工艺条件的优化及硝基苯去除率的预测具有良好的可靠性。

关键词: 超声波; 铁碳微电解; 硝基苯; 废水; 响应面法

中图分类号: TJ55; X703.1

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.02.012

1 引言

铁碳微电解具有适用范围广、工艺流程简单、处理效果好、成本低廉等优点^[1-3], 广泛应用于印染^[4]、电镀^[5]、制药^[6]、火炸药^[7]等领域废水的处理。在火炸药生产过程中, 往往会产生大量含硝基苯类有毒化合物, 这类化合物成分复杂、毒性高、难降解, 已成为亟待解决的环境问题^[8-9]。研究表明, 铁碳微电解能够有效地将难降解的硝基苯还原成易降解的苯胺^[10-11], 从而有利于后续的化学法对废水进行深度处理。其原理主要是铁和炭之间能够形成微原电池, 使得零价铁上的电子连续转移至 H^+ 上, 生成强还原剂质子氢[H], 从而与硝基苯快速反应, 使其还原成苯胺^[12-14]。而超声与铁碳微电解技术相耦合, 能够有效提升硝基苯的降解效率^[15]。其强化机制主要为: 超声波能够更新铁屑表面活性位点, 防止铁屑表面发生钝化, 降低效率; 空化作用能够增强液体湍动程度, 强化固液两相间传质, 提高反应速率^[16]。因此, 超声强化铁碳微电

解法降解硝基苯废水具有良好的发展前景。

目前针对铁碳微电解法处理硝基苯废水的研究方法主要有单因素法和正交实验法^[17-18]。这两种方法均以单一因素为变量考察各个因素对硝基苯去除规律的影响, 但实验每次只能单一考察某个操作条件对实验的影响, 无法从全局出发, 揭示各个操作条件之间是否存在交互作用^[19]。响应面法(Response Surface Methodology, RSM)通过综合试验设计和数学建模的优化方法, 得到最优的操作条件, 已广泛应用于各个领域^[20-23]。RSM 通过选取有代表性的试验点, 在全局范围内回归拟合因素与结果之间的函数关系, 考察不同因素之间的相互作用, 最终得到最优的工艺条件, 从而对实验进行优化^[24]。

Han^[25]等以染料废水 COD 值为响应值, 并以铁碳比、反应时间、曝气量等为考察因素进行了交互作用的探究, 结果表明铁碳比与曝气量存在一定的交互作用而铁碳比与反应时间、反应时间与曝气量间交互作用并不明显。本研究以零价铁(Fe^0)剂量、活性炭(Granular Active Carbon, GAC)剂量、废水初始 pH 值、超声波(Ultrasound, US)功率为考察因素, 探究超声/铁碳微电解法处理硝基苯废水的各个因素间的交互作用, 同时对全局范围内的各因素与响应值之间的关系进行回归拟合, 建立函数关系, 确立有实际应用价值的超声/铁碳微电解法降解硝基苯废水的工艺数学模型。

收稿日期: 2017-07-08; 修回日期: 2017-10-30

基金项目: 国家自然科学基金资助(U1610106)、山西省优秀人才培养项目(201705D211011)、山西省“三晋学者”特聘教授支持计划(201707)、中北大学杰出青年基金(201701)

作者简介: 张东升(1993-), 男, 硕士研究生, 主要从事铁碳微电解在火炸药废水处理方面的应用研究。e-mail: zhangdongsheng2017@126.com

通信联系人: 焦纬洲(1981-), 男, 教授, 主要从事超重力技术在废水处理方面的研究。e-mail: jwz0306@126.com

2 实验部分

2.1 实验材料

硝基苯,分析纯,北京市氧利来科技发展有限公司;废铁屑,平均直径 2.5~4.0 mm,中北大学机械加工厂;活性炭,分析纯,平均直径 1.25~2.5 mm,天津和成源商贸有限公司。

硝基苯模拟废水均由硝基苯与去离子水配制而成,硝基苯废水初始浓度 $C_0 = 300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 值由 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 和 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 溶液调节。

2.2 实验过程

2.2.1 材料预处理

将废铁屑用 10% NaOH 溶液浸泡 30 min 除去表面油污,继而在 10% H_2SO_4 溶液中浸泡 30 min 除去铁表面的氧化层,再用去离子水洗至中性,置于真空干燥箱中烘干备用;活性炭用硝基苯溶液吸附饱和,再用超声波处理活性炭至其解吸-吸附平衡,避免活性炭吸附性能对实验干扰。

2.2.2 实验方法

实验所用超声设备为超声实验装置 HN1000M,主要由超声发生器和超声传感器构成,其固有超声频率为 20 kHz。铁碳微电解反应器为 250 mL 石英杯。反应前,将预处理后的铁碳颗粒置于反应器中,并倒入 100 mL 浓度为 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝基苯模拟废水。然后,快速将反应器置于超声换能器下方,使超声换能器插入反应器内液面下方 2 cm 处,开启超声发生器开始反应,反应时间为 80 min,反应器温度采用恒温水浴锅控制在室温 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右。反应结束后,取样测定硝基苯浓度 C_t 。实验装置如图 1 所示。

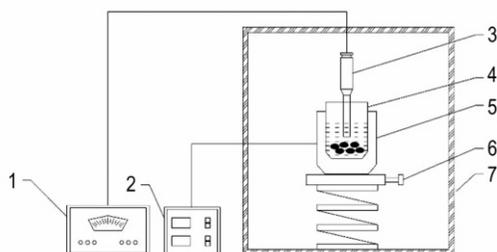


图 1 实验装置图

1—超声波发生器, 2—恒温水浴控制器, 3—超声波换能器, 4—反应器, 5—恒温水浴槽, 6—升降台, 7—隔音箱

Fig.1 Equipment of experimental

1—ultrasonic generator, 2—thermostat controller, 3—ultrasonic transducer, 4—reactor, 5—thermostatic waterbath, 6—elevator-platform, 7—soundproof box

2.3 分析方法

2.3.1 硝基苯及苯胺的浓度测定

超声/铁碳微电解处理效果以硝基苯去除率表示。硝基苯及反应生成苯胺的浓度采用 Ultimate 3000 HPLC(美国戴安科技)测定。色谱柱: C_{18} 反相柱 (250 mm×4.6 mm, $5 \mu\text{m}$); 流动相: 甲醇-水, 体积比为 70:30; 流速: $0.9 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 柱温: $20 \text{ }^\circ\text{C}$; 进样量: $20 \mu\text{L}$ 。硝基苯去除率计算公式如下。式中, C_0 和 C_t 分别为铁碳微电解处理前后的硝基苯浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\%$$

2.3.2 响应面实验设计

选取 Fe^0 剂量、GAC 剂量、废水初始 pH、超声功率为超声/铁碳微电解法降解硝基苯废水的主要影响因素。在前期的研究基础上^[10,15], 设定处理条件为 Fe^0 剂量 $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, GAC 剂量 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 废水初始 pH 值为 4, 超声功率 192 W。根据 Box-Behnken Design (BBD) 中心组合实验设计原理, 以处理 80 min 时的硝基苯去除率 Y 为响应值, A 为 Fe^0 剂量, B 为 GAC 剂量, C 为废水初始 pH, D 为超声功率, 设计四因素三水平实验, 研究各操作条件间的交互作用, 并进行数学建模。实验因素和水平设计见表 1。

表 1 响应面法的实验因素和水平设计表

Table 1 The experimental factor and level design table for RSM

level	factor			
	A	B	C	D
-1	10	5	2	130
0	20	10	4	192
1	30	15	6	254

Note: A is the Fe^0 dosage, $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; B is the GAC dosage, $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; C is the initial pH; D is the ultrasonic power, W.

3 结果与分析

3.1 实验设计与结果

根据表 1 的因素与水平设计, 采用 BBD 法^[26] 设计了 29 个试验点, 然后根据各组实验参数进行硝基苯废水降解实验, 结果如表 2 所示。

3.2 方差分析和显著性检验

对表 2 中实验结果进行方差分析和显著性检验, 结果如表 3 所示。由表 3 可知, Fe^0 剂量、GAC 剂量、废水初始 pH、超声功率对超声/铁碳微电解法降解硝

表2 响应面实验组的实验设计及实验结果

Table 2 Experiment design and experimental results of response surface test group

	coded variable				NB removal efficiency Y/%
	A	B	C	D	
1	0	1	0	1	89.39
2	1	1	0	0	96.34
3	1	0	0	-1	84.93
4	0	-1	1	0	80.13
5	0	-1	-1	0	88.33
6	0	0	0	0	94.49
7	0	-1	0	-1	80.76
8	0	0	-1	-1	97.73
9	-1	0	1	0	66.41
10	0	0	0	0	93.96
11	-1	0	0	-1	72.01
12	-1	-1	0	0	74.65
13	0	1	-1	0	96.11
14	1	-1	0	0	92.52
15	0	0	0	0	91.22
16	0	0	0	0	93.00
17	0	0	-1	1	95.16
18	1	0	1	0	92.15
19	1	0	0	1	95.11
20	-1	0	0	1	74.69
21	-1	1	0	0	75.33
22	0	1	1	0	83.67
23	0	0	0	0	92.82
24	0	1	0	-1	79.45
25	-1	0	-1	0	91.44
26	0	0	1	-1	74.57
27	0	-1	0	1	83.43
28	0	0	1	1	87.24
29	1	0	-1	0	95.42

表3 方差分析

Table 3 Analysis of variance

source	SS	DF	MS	F value	P value	significance
model	2111.43	14	150.82	32.7	<0.0001	**
A	865.79	1	865.79	187.71	<0.0001	**
B	34.89	1	34.89	7.56	0.0156	*
C	533.69	1	533.69	115.71	<0.0001	**
D	105.48	1	105.48	22.87	0.0003	**
AB	2.47	1	2.47	0.53	0.4767	insignificant
AC	118.58	1	118.58	25.71	0.0002	**
AD	14.04	1	14.04	3.04	0.1029	insignificant
BC	4.51	1	4.51	0.98	0.3394	insignificant
BD	13.24	1	13.24	2.87	0.1124	insignificant
CD	58.12	1	58.12	12.6	0.0032	**
A ²	193.73	1	193.73	42	<0.0001	**
B ²	121.34	1	121.34	26.31	0.0002	**
C ²	4.08	1	4.08	0.88	0.363	insignificant
D ²	164.08	1	164.08	35.57	<0.0001	**
Residual	64.57	14	4.61			
Lack of fit	58.31	10	5.83	3.72	0.1085	insignificant
Pure error	6.26	4	1.57			
Cor total	2176	28				

Note: It is significant when $P \leq 0.05$, indicated with *; It is highly significant when $P \leq 0.01$, indicated with ** and it is no significant when $P > 0.05$, SS is sum of squares; DF is degree of freedom; MS is mean square.

基苯的效率影响显著,且 Fe^0 剂量和废水初始 pH, 废水初始 pH 和超声功率之间存在显著的交互作用。此外,根据 F 检验值可知,影响程度的强弱为: Fe^0 剂量 \approx 废水初始 pH $>$ 超声功率 $>$ GAC 剂量。

3.3 二次回归模型的建立

采用 ANSYS 软件对表 2 的实验数据分析,进行数学方程拟合,建立了响应面二次回归方程(1):

$$Y = 53.44 + 1.21A + 2.79B - 12.03C + 0.31D + 0.016AB + 0.27AC + 0.0030AD - 0.11BC + 0.0059BD + 0.031CD - 0.055A^2 - 0.17B^2 - 0.20C^2 - 0.0013D^2 \quad (1)$$

根据表 3 显著性检验结果,去掉不显著项后建立二次响应面回归方程(2):

$$Y = 53.44 + 1.21A + 2.79B - 12.03C + 0.31D + 0.27AC + 0.031CD - 0.055A^2 - 0.17B^2 - 0.0013D^2 \quad (2)$$

图 2 为二次回归模型对硝基苯去除率的预测值与实测值的对比。由图 2 可知,实测值与预测值之差不超过 $\pm 5\%$,且模型的相关系数 $R^2 = 0.97$ 。因此,二次回归模型对硝基苯去除率的预测值与实测值有良好的相关性。由于模型的失拟项不显著(由表 3 所示),变异系数较小($C.V. = 2.48\% < 10\%$),故模型的拟合度良好,证明依据响应面法所建立的二次回归模型对超声/铁碳微电解降解硝基苯废水的工艺效率预测是可行的。

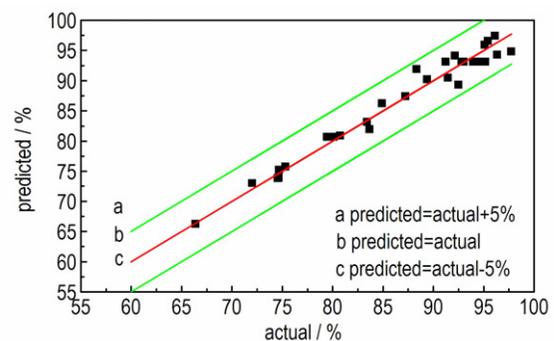


图2 硝基苯去除率的实测值与预测值的对比

Fig.2 Comparison of the measured values and the predicted ones for removal efficiency of NB

3.4 模型各因素对响应值的影响

为考察 Fe^0 剂量、GAC 剂量、pH、超声功率以及相互之间的交互作用对硝基苯去除率的影响,根据所建立的二次回归模型绘制响应面的三维图及等高线图,如图 3~图 8 所示。

由图 3~图 5 可知, Fe^0 剂量对硝基苯去除有显著影响。当 GAC 剂量为 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、pH 值为 4、超声功率为 192 W 时,硝基苯去除率均随 Fe^0 剂量的增加而增加。这是因为增加 Fe^0 剂量,生成了更多的还原剂 $[\text{H}]$

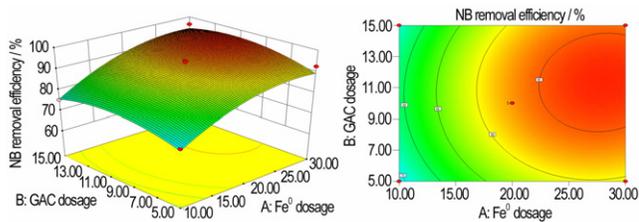


图3 Fe⁰剂量与GAC剂量对硝基苯去除率的影响

Fig.3 Effect of Fe⁰ dosage and GAC dosage on the removal efficiency of NB

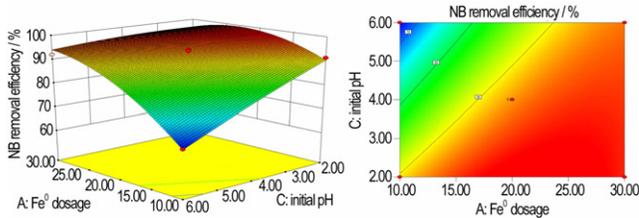


图4 Fe⁰剂量与废水初始pH对硝基苯去除率的影响

Fig.4 Effect of Fe⁰ dosage and initial pH of wastewater on the removal efficiency of NB

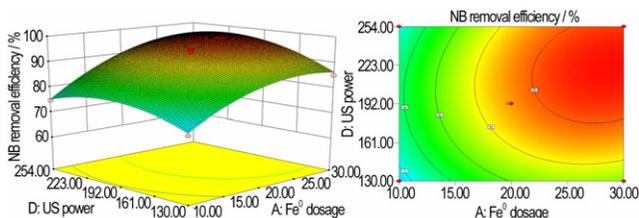


图5 Fe⁰剂量与超声功率对硝基苯去除率的影响

Fig.5 Effect of Fe⁰ dosage and ultrasonic power on the removal efficiency of NB

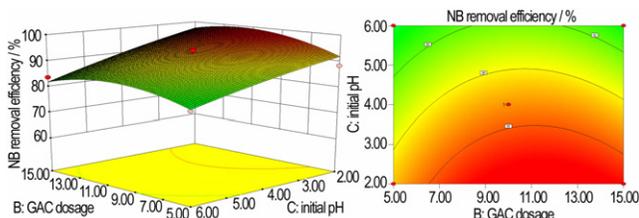


图6 GAC剂量与废水初始pH对硝基苯去除率的影响

Fig.6 Effect of GAC dosage and initial pH of wastewater on the removal efficiency of NB

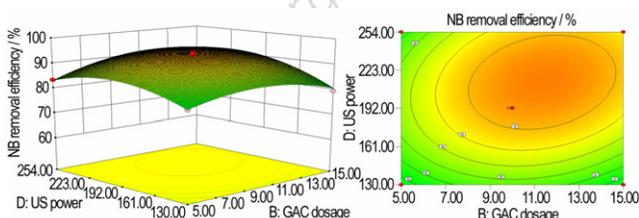


图7 GAC剂量与超声功率对硝基苯去除率的影响

Fig.7 Effect of GAC dosage and ultrasonic power on the removal efficiency of NB

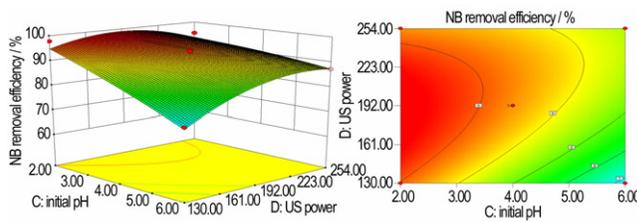


图8 废水初始pH值与超声功率对硝基苯去除率的影响

Fig.8 Effect of initial pH and ultrasonic power on the removal efficiency of NB

并提供了更多的电子,加速了硝基苯的还原进程。由图4可知,当GAC剂量为10 g · L⁻¹、超声功率为192 W时,随着废水初始pH降低,即使低剂量的Fe⁰也可维持硝基苯的高去除率,废水初始pH越小,溶液中H⁺浓度越高,铁碳微电解的电子传递过程加速,单位时间所生成的还原剂[H]浓度越高,还原降解硝基苯的推动力越大,故在Fe⁰低剂量的条件下,硝基苯的去除率也可达到高水平,这与大多数铁碳微电解单因素实验结果是相同的^[13,27]。因此降低废水初始pH可削弱超声/铁碳微电解法对Fe⁰剂量的依附性。由图3和图5可知,在pH = 4下,当GAC剂量和超声功率过高或过低时,增加Fe⁰剂量可显著提高硝基苯去除率。分析其原因:在GAC剂量和超声功率较小时,铁碳微电池数量较小且超声的空化强度较弱,对铁碳微电解的强化程度低,此时需依靠较大的Fe⁰剂量,增加电子来源,以提高硝基苯的还原降解速率;当GAC剂量和超声功率过高时,一方面,铁碳比例失衡致使有效微电池数量下降,另一方面,因过量空化气泡的生成造成能量散射,空化作用程度反而减弱^[28],故需依靠Fe⁰剂量的增加,维持适宜的铁碳微电池数,提高硝基苯的去除率。

由图3、图6、图7可知,GAC剂量对硝基苯去除有显著影响。当Fe⁰剂量为20 g · L⁻¹、pH值为4、超声功率为192 W时,硝基苯去除率均随GAC剂量的增加而呈现先增加后降低的趋势。GAC为微电池的阴极,将Fe⁰上的电子传递至GAC表面的H⁺或硝基苯,故铁碳微电解还原降解硝基苯的速率必定受GAC剂量的影响。当GAC剂量增加,微电池数量增加,电子传递链增加,反应加速;而当GAC过高时,有限铁颗粒则被过量的GAC层层包覆,电子传递反而受阻,硝基苯去除率降低^[29]。

由图4、图6、图8知,pH对硝基苯去除存在显著影响。当Fe⁰剂量为20 g · L⁻¹、GAC剂量为10 g · L⁻¹、超

声功率为 192 W 时, 废水初始 pH 越低, 硝基苯去除率越高。这是因为硝基苯的去除率主要取决于单位时间内还原剂 [H] 的浓度, pH 越低, [H] 的浓度越高, 从而硝基苯的去除率越高。由图 4 和表 3 的显著性检验可知, 废水初始 pH 与 Fe^0 剂量间存在显著的交互作用, 硝基苯去除率随废水初始 pH 的降低以及 Fe^0 剂量的增加而增加, 最高可达 99.40%。另外由图 4 还可发现, 当废水初始 pH 过高时增加 Fe^0 剂量, 或当 Fe^0 剂量过低时降低废水 pH, 均可提高硝基苯去除率, 分析原因: 降低废水初始 pH, 提高了电子受体 H^+ 浓度, 而增加 Fe^0 剂量可增加电子来源加速电子传递, 两者均可提高单位时间内还原剂 [H] 浓度, 从而提高硝基苯去除率。故对于废水初始 pH 和 Fe^0 剂量这两个操作条件, 可通过调节一方弥补另一方的参数不适所造成的反应速率的降低。

由图 5、图 7、图 8 可知, 超声功率对硝基苯去除影响显著。当 Fe^0 剂量为 $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、GAC 剂量为 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、pH 值为 4 时, 硝基苯去除率均随超声功率的增加呈先增加后降低的趋势。这是因为当增加超声功率时, 单位时间内空化气泡的生成和崩灭数量增加, 造成铁碳填料表面更新加速且湍动程度加强, 因此提高了反应速率^[30]; 当超声功率过高时, 空化气泡数量过多, 能量散射不能集中而难以崩灭, 空化作用程度反而减弱^[28]。

由图 8 和表 3 的显著性检验可知, 废水初始 pH 与超声功率间有显著的交互作用。在 Fe^0 剂量为 $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、GAC 剂量为 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下, 降低废水初始 pH 以及选择合适的超声功率均可满足硝基苯高的去除率, 最高可达到 99.00%。当废水初始 pH 过高, 调节超声功率值可提高硝基苯去除率; 而当超声功率过高或过低不利于铁碳微电解反应时, 可通过降低废水初始 pH 以提高硝基苯去除率。分析原因: 废水初始 pH 过高时, 单位时间内还原剂 [H] 浓度降低, 硝基苯去除率降低, 此时需调节超声功率至合适值, 使铁碳表面更新加速以及湍动程度加强, 维持硝基苯高的去除率; 若超声功率过高或过低时, 造成传质效率降低, 此时需增加单位时间内还原剂 [H] 浓度保证硝基苯去除率不受影响。因此对废水初始 pH 和超声功率这两者而言, 同样可通过调节一方来弥补另一方因操作参数不适而对铁碳微电解还原降解硝基苯反应造成的不利状况。

3.5 最优工艺参数的确定与验证

根据所建立的二次回归模型, 利用 ANSYS 软件求

得最优工艺条件为: Fe^0 剂量 $20.7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, GAC 剂量 $13.19 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 初始 pH 2.08, 超声功率 175.96 W, 硝基苯去除率预测值为 98.50%。在此操作条件下, 经实验测得硝基苯去除率为 97.27% (如图 9 所示), 与预测值相差 1.23% (<2%)。因此, 本研究得到的超声/铁碳微电解降解硝基苯的二次数学模型对工艺条件的优化及硝基苯去除率的预测具有良好的可靠性。

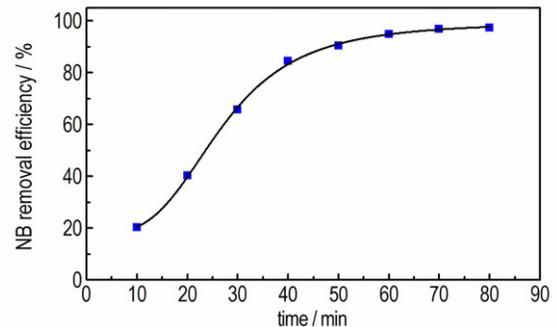


图 9 硝基苯去除率随时间变化

Fig.9 Change in the removal efficiency of NB with time

4 结 论

(1) 在单因素实验基础上, 采用响应面法建立了 US/ Fe^0 /GAC 法对硝基苯去除率预测的工艺参数数学模型:

$$Y = 53.44 + 1.21A + 2.79B - 12.03C + 0.31D + 0.27AC + 0.031CD - 0.055A^2 - 0.17B^2 - 0.0013D^2$$

方差分析结果表明该模型拟合程度较高。

(2) 实验考查的因素对 US/ Fe^0 /GAC 法降解硝基苯效率的影响程度大小为: Fe^0 剂量 \approx 废水初始 pH > 超声功率 > GAC 剂量, 且 Fe^0 剂量与废水初始 pH 之间, 以及废水初始 pH 与超声功率之间交互作用明显。

(3) 采用响应面法得到的最优工艺条件为: Fe^0 剂量 $20.7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, GAC 剂量 $13.19 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 初始 pH 2.08, 超声功率 175.96 W, 硝基苯去除率预测值为 98.50%。在此操作条件下, 经实验测得硝基苯去除率为 97.27%, 与预测值相差 1.23% (<2%)。因此该二次数学模型对超声/铁碳微电解降解硝基苯的工艺条件的优化及硝基苯去除率的预测具有良好的可靠性。

参考文献:

- [1] 李天鹏, 荆国华, 周作明. 微电解技术处理工业废水的研究进展及应用[J]. 工业水处理, 2009, 29(10): 9-13.
Li Tian-peng, JING Guo-hua, ZHOU Zuo-ming. Research on micro-electrolysis technology and its application to industrial

- wastewater treatment[J]. *Industrial Water Treatment*, 2009, 29(10): 9-13.
- [2] 汪彩琴, 高心怡, 陈辉, 等. 微电解技术处理难降解工业废水的研究进展[J]. 化工环保, 2016, 36(5): 477-481.
WANG Cai-qin, GAO Xin-yi, CHEN Hui, et al. Reserach advance in treatment of refractory industrial wastewater by micro-electrolysis process[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2016, 36(5): 477-481.
- [3] 周培国, 傅大放. 微电解工艺研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2001, 2(4): 18-24.
ZHOU Pei-guo, FU Da-fang. Application and development for microelectrolysis technology [J]. *Technques and Equipment for Environment Pollution Control*, 2001, 2(4): 18-24.
- [4] Wang Y B, Feng M Q, Liu Y H. Treatment of dye wastewater by continuous iron-carbon microelectrolysis[J]. *Environmental Engineering Science*, 2016, 33(5): 333-340.
- [5] 周杰, 陈禾逸, 魏俊, 等. 铁碳微电解处理含铬废水的试验研究[J]. 电镀与涂饰, 2013, 32(6): 43-45.
ZHOU Jie, CHEN He-yi, WEI Jun, et al. Experimental study on chromium-containing wastewater by iron-carbon microelectrolysis[J]. *Electroplating and Finishing*, 2013, 32(6): 43-45.
- [6] Chai H X, Duan S H, Zhou J, et al. Study on treatment efficiency of pharmaceutical wastewater by combined iron-carbon micro-electrolysis-biological process [C]//Bioinformatics and Biomedical Engineering (iCBBE), 2010 4th International Conference on. IEEE, 2010: 1-4.
- [7] 郭亮, 焦纬洲, 刘有智, 等. 含硝基苯类化合物废水处理技术研究进展[J]. 化工环保, 2013, 33(4): 299-303.
GUO Liang, JIAO Wei-zhou, LIU You-zhi, et al. Research progresses in treatment of wastewater containing nitrobenzene compounds [J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2013, 33(4): 299-303.
- [8] 郭亮, 焦纬洲, 刘有智, 等. 不同臭氧组合工艺处理含硝基苯类化合物废水的实验研究[J]. 含能材料, 2014, 22(5): 702-708.
GUO Liang, JIAO Wei-zhou, LIU You-zhi, et al. Treatment of nitrobenzene-containing wastewater using different combined processes with ozone[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(5): 702-708.
- [9] Jiao W Z, Luo S, He Z, et al. Applications of high gravity technologies for wastewater treatment: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016.
- [10] 余丽胜, 焦纬洲, 刘有智, 等. 超声强化铁碳微电解-Fenton法降解硝基苯废水[J]. 化工学报, 2017, 68(1): 297-304.
YU Li-sheng, JIAO Wei-zhou, LIU You-zhi, et al. Degradation of nitrobenzene wastewater under Fe^0 /GAC-Fenton enhanced by ultrasound[J]. *CIESC Journal*, 2017, 68(1): 297-304.
- [11] Li M, Zou D L, Zou H C, et al. Degradation of nitrobenzene in simulated wastewater by iron-carbon micro-electrolysis packing [J]. *Environmental Technology*, 2011, 32(15): 1761-1766.
- [12] Ying D, Peng J, Xu X, et al. Treatment of mature landfill leachate by internal micro-electrolysis integrated with coagulation: a comparative study on a novel sequencing batch reactor based on zero valent iron [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 229: 426-433.
- [13] 傅志荣, 焦纬洲, 刘有智, 等. 铁碳微电解处理含硝基苯废水[J]. 化工学报, 2015, 66(3): 1150-1155.
FENG Zhi-rong, JIAO Wei-zhou, LIU You-zhi, et al. Treatment of nitrobenzene-containing wastewater by iron-carbon micro-electrolysis[J]. *CIESC Journal*, 2015, 66(3): 1150-1155.
- [14] Jiao W Z, Yu L S, Liu Y Z, et al. Degradation behavior and kinetics of dinitrotoluene in simulated wastewater by iron-carbon microelectrolysis[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016, 57(42): 19975-19980.
- [15] 余丽胜, 焦纬洲, 刘有智, 等. 超声强化铁碳微电解处理硝基苯废水[J]. 含能材料, 2016, 24(10): 1011-1016.
YU Li-sheng, JIAO Wei-zhou, LIU You-zhi, et al. Treatment of nitrobenzene wastewater under iron carbon micro-electrolysis enhanced by ultrasound[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(10): 1011-1016.
- [16] 刘丽艳, 孙至柔, 叶文博, 等. 超声辅助 Fe_3O_4 活化过一硫酸盐降解酸性红 B[J]. 化工进展, 2016, 35(11): 3663-3668.
LIU Li-yan, SUN Zhi-rou, YE Wen-bo, et al. Degradation of acid red B with Fe_3O_4 activated peroxymonosulfate with ultrasound irradiation [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2016, 35(11): 3663-3668.
- [17] Jiao W Z, Qin Y J, Luo S, et al. Simultaneous formation of nanoscale zero-valent iron and degradation of nitrobenzene in wastewater in an impinging stream-rotating packed bed reactor [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 321: 564-571.
- [18] Hu S H, Yao H R, Wang K F, et al. Intensify removal of nitrobenzene from aqueous solution using nano-zero valent iron/granular activated carbon composite as Fenton-Like catalyst[J]. *Water Air Soil Poll*, 2015, 226(5): 1.
- [19] 郭亮. 超重力强化 O_3/H_2O_2 氧化降解含硝基苯废水的研究[D]. 中北大学, 2015.
- [20] 李莉, 张赛, 何强, 等. 响应面法在试验设计与优化中的应用[J]. 实验室研究与探索, 2015, 34(8): 41-45.
LI Li, ZHANG Sai, HE Qiang, et al. Application of response surface methodology in experiment design and optimization[J]. *Research and Exploration in Laboratory*, 2015, 34(8): 41-45.
- [21] Dominguez J R, Gonzalez T, Palo P, et al. Conductive-diamond electrochemical oxidation of a pharmaceutical effluent with high chemical oxygen demand (COD). Kinetics and optimization of the process by response surface methodology (RSM) [J]. *Environmental Engineering & Management Journal (EEMJ)*, 2016, 15(1): 27-34.
- [22] Jalilzadeh A, Nabizadeh R, Mesdaghinia A, et al. Optimization and modelling of chemical oxygen demand removal by ANAM-MOX process using response surface methodology[J]. *Journal of Chemistry*, 2013.
- [23] Jung J, Ko Y H, Choi J S, et al. Optimization of chemical cleaning condition for microfiltration process using response surface methodology[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016, 57(16): 7466-7478.
- [24] Jiao W Z, Yu L S, Feng Z R, et al. Optimization of nitrobenzene wastewater treatment with O_3/H_2O_2 in a rotating packed bed using response surface methodology [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016, 57(42): 19996-20004.
- [25] Han Y, Mengyu W U, Han L I, et al. Factor screening and response surface optimization of the treatment of dye wastewater using iron-carbon micro-electrolysis [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2016, 29(8): 1180-1186.
- [26] 李贵花. 化学实验技能及软件应用[M]. 兰州: 兰州大学出版社, 2014.
- [27] 张楠, 何文双. 铁碳微电解处理硝基苯废水的实验研究[J]. 环境科学与管理, 2010, 35(4): 100-101.
ZHANG Nan, HE Wen-shuang. Research on micro-electrolysis technique in nitrobenzene wastewater treatment [J]. *Environmen-*

- tal Science and Management*, 2010, 35(4):100–101.
- [28] Sehgal C M, Wang S Y. Threshold intensities and kinetics of sonochemical reaction of thymine in aqueous solutions at low ultrasonic intensities[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1981, 103(22): 6606–6611.
- [29] 刘晓冉, 李金花, 周保学, 等. 铁碳微电解处理中活性炭吸附作用及其影响[J]. *环境科学与技术*, 2011, 34(1):128–131.
LIU Xiao-ran, LI Jin-hua, ZHOU Bao-xue, et al. Role of activated carbon adsorption in iron-carbon micro-electrolysis process for wastewater treatment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 34(1): 128–131.
- [30] 杨文澜, 陈荣荣, 宋林飞. 超声强化铁炭微电解处理制浆造纸废水[J]. *给水排水*, 2010, 36(3): 144–147.
YANG Wen-lan, CHEN Rong-rong, SONG Lin-fei. Ultrasonic enhance micro-electrolysis process for treating pulp and paper industry wastewater [J]. *Water and Wastewater Engineering*, 2010, 36(3): 144–147.

Treatment of Nitrobenzene Wastewater via Ultrasonic Enhanced Iron-carbon Micro-electrolysis with Response Surface Methodology

ZHANG Dong-sheng^{1,2}, YU Li-sheng^{1,2}, JIAO Wei-zhou^{1,2}, LIU You-zhi^{1,2}

(1. Research Center of Shanxi Province for High Gravity Chemical Engineering and Technology, North University of China, Taiyuan 030051, China;
2. Shanxi Province Key Laboratory of Hige-Oriented Chemical Engineering, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Aiming at whether there are interaction problem among various operating factors in the degradation of wastewater with nitrobenzene (NB) via an ultrasonic enhanced iron-carbon micro-electrolysis method, the process conditions were optimized by response surface methodology (RSM). In experiments, selecting 29 representative groups as the test points, taking ultrasonic (US) power, zero valent iron (Fe^0) dosage, activated carbon (GAC) dosage, initial pH value of wastewater as main factors, removal efficiency of NB as response value, the response surface experiments of four factors and three levels were designed and the optimum process conditions were obtained. The results show that there is a significant interaction between Fe^0 dosage and initial pH value, and initial pH value and ultrasonic power and predicted value of the removal efficiency of NB is 98.50% when the Fe^0 dosage is $20.7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, the GAC dosage is $13.19 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, the initial pH value is 2.08, the ultrasonic power is 175.96 W. A difference of 1.23% (<2%) is observed with the measured value. Therefore, the obtained secondary mathematical model for the degradation of NB via ultrasonic enhanced iron-carbon micro-electrolysis has a good reliability for the optimization of process conditions and the prediction of removal efficiency of NB.

Key words: ultrasonic; iron-carbon microelectrolysis; nitrobenzene; wastewater; response surface methodology

CLC number: TJ55; X703.1

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.02.012



读者·作者·编者

《含能材料》“含能共晶”征稿

含能共晶是不同含能分子通过氢键等相互作用力形成的具有稳定结构和性能分子晶体。含能共晶充分组合了单质含能分子的优点,呈现出感度低,综合性能优良的特点,具有潜在的应用前景,共晶研究已经引起国内外含能材料学界的高度关注。为推动含能共晶的研究和交流,本刊特推出“含能共晶”专栏,主要征稿范围包括含能共晶晶体设计与性能预测、含能共晶的制备、结构解析、性能等。来稿请注明“含能共晶”专栏。

《含能材料》编辑部